

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-165234

(43) 公開日 平成9年(1997)6月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 25/02			C 0 3 C 25/02	B
B 3 2 B 17/10			B 3 2 B 17/10	
27/16	1 0 1		27/16	1 0 1
G 0 2 B 1/00			G 0 2 B 1/00	
1/04			1/04	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-329051

(22) 出願日 平成7年(1995)12月18日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 赤坂 伸宏

神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

(72) 発明者 大石 和正

神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

(72) 発明者 鈴木 厚

神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

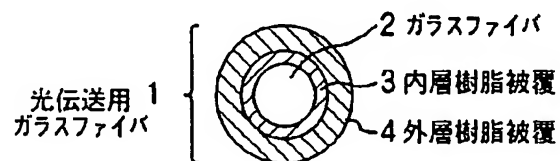
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光伝送用ガラスファイバ

(57) 【要約】

【目的】 特殊な紫外線照射装置や多数の照射装置を設ける必要なく二層同時塗布硬化線引にて内外層ともに適正な硬化状態の被覆光伝送用ガラスファイバを得ること。

【構成】 ガラスファイバの外周に二層の紫外線硬化型樹脂被覆層を同時に塗布硬化することにより形成される光伝送用ガラスファイバにおいて、各層を形成する紫外線硬化型樹脂中の光重合開始剤、光重合性モノマーや光重合性プレポリマーとして、高速硬化に優れた材料を選択し、内層樹脂における重合反応開始誘導時間を外層のそれより小さくするように配合することにより、特殊な紫外線照射装置や多くの照射装置の配置を必要とせず、二層同時塗布硬化線引にて内外層共に適正な塗膜を得ることを可能にする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラスファイバの外周に、軟質の紫外線硬化型樹脂からなる内層被覆と比較的硬質の紫外線樹脂からなる外層の2層が同時に塗布硬化されてなる光伝送用ガラスファイバにおいて、該内層紫外線硬化型樹脂の重合反応開始誘導時間が、該外層紫外線硬化型樹脂のそれより短いことを特徴とする光伝送用ガラスファイバ。

【請求項2】 ガラスファイバの外周に、軟質の紫外線硬化型樹脂からなる内層被覆と比較的硬質の紫外線樹脂からなる外層の2層が同時に塗布硬化されてなる光伝送用ガラスファイバにおいて、該内層紫外線硬化型樹脂の重合反応開始誘導時間が、該外層紫外線硬化型樹脂のそれの2/3 以下であることを特徴とする光伝送用ガラスファイバ。

【請求項3】 ガラスファイバの外周に、軟質の紫外線硬化型樹脂からなる内層被覆と比較的硬質の紫外線樹脂からなる外層の2層が同時に塗布硬化されてなる光伝送用ガラスファイバにおいて、該内層紫外線硬化型樹脂の重合反応開始誘導時間が、該外層紫外線硬化型樹脂のそれの1/4 以上でかつ2/3 以下であることを特徴とする光伝送用ガラスファイバ。

【請求項4】 前記内層紫外線硬化型樹脂および外層紫外線硬化型樹脂の重合反応開始誘導時間を光重合開始剤により変化させることを特徴とする請求項1に記載の光伝送用ガラスファイバ。

【請求項5】 前記内層紫外線硬化型樹脂の光重合開始剤がアシルフォスフィンオキシド系化合物であることを特徴とする請求項3に記載の光伝送用ガラスファイバ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光通信などに利用される光伝送用ガラスファイバに関し、特に生産性高く線引可能な被覆材料を用いた被覆構造を有する光伝送用ファイバに関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガラス母材から線引されたままのガラスファイバは細径で機械的強度も充分でなく、一般には線引工程においてその外周に被覆を施して、光伝送用ガラスファイバとする。図1に本発明の対象とする光伝送用ガラスファイバの一例の断面構造を示すが、コアとクラッドを有してなるガラスファイバ2を中心として、その外周に緩衝被覆層の内層樹脂被覆3と、保護被覆層4が設けられている。緩衝用被覆層の内層樹脂被覆3は一次コーティングを兼ねると同時に、クッション硬化を持つもので、弾性率は1kg/mm<sup>2</sup> 以下といった比較的軟質な樹脂からなり、保護被覆層の外層樹脂被覆4は殻として光伝送用ガラスファイバに高い機械的強度を付与し、光伝送損失増加を抑制する硬化を有するもので、弾性率10kg/mm<sup>2</sup> 以上といった比較的硬質な樹脂が使用される。

【0003】これらの樹脂被覆には、生産性の観点から

硬化速度の速い紫外線硬化型樹脂が用いられることが多い。一般の紫外線硬化型樹脂は、樹脂中に含有する光重合開始剤が紫外線を吸収して開裂した、ラジカル重合連鎖反応により硬化する。

【0004】また、上記構造の光伝送用ガラスファイバ1の製造方法として、図3に示すような線引したガラスファイバ2に被覆用樹脂を塗布硬化する工程を、各層毎に順次行ういわゆるタンデム方式の製法と、図2に示す二層の被覆樹脂を同時に塗布硬化させる二層同時硬化法が知られている。特に後者の場合すなわち二層同時硬化法においては、内層樹脂被覆3を硬化させる際に外層樹脂被覆4を通して紫外線を照射させるために、その硬化効率が低下し、紫外線硬化装置10を非常に強力なものにする必要があった。あるいは直列に多数の装置を配したり、また例えば特開平1-276106号公報に提案されているような紫外線硬化型樹脂中の光重合開始剤の吸収有効波長を内外層の材料で変えるなどの手段を講じている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、強力な出力の装置や多数配置にはコストがかかる上に、多層樹脂被覆が必要以上の紫外線を照射されたり高温に晒され変色したり、最悪の場合には劣化する危険もあった。また、有効波長の異なる光重合開始剤を用いる場合、例えば山下宏：「熱硬化型樹脂」第11巻、第2号(1990)、p48～62(合成樹脂工業協会刊)に記載されているように、ガラスファイバの被覆材料用樹脂の供しうる各種光重合開始剤の極大吸収波長域が、306～380nm 付近に集中し、また使用する紫外線照射装置の発光スペクトルも各種存在するため、生産性を考慮した上で実用化できる有効吸収波長の異なる光重合開始剤の組合せは、ほとんどないという問題点があった。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】さらに、図3に示される典型的な二層同時塗布硬化線引装置の場合、該外部層は、該内層の紫外線硬化型樹脂の硬化に重大な影響を及ぼすことが本発明者の知見のより見出されている。すなわち紫外線硬化型樹脂の硬化反応は、まず最初に光重合開始剤が紫外線からの光エネルギーを受取り、光開裂してラジカルを発生させるといういわゆる光開始反応が起こるが、このようにしてできたラジカルは、重合性のある不飽和結合を持った分子、すなわち光重合プレポリマーや、光重合モノマーを活性化し、これ以降開始反応でできたラジカルが重合度が次第に大きくなる。すなわち重合成長反応へと進んで行く。従って硬化反応全体を見ると、光照射から重合成長反応までの間は、重合度が上昇しない時間が存在する。これが上記説明した重合反応開始誘導時間であり、その後の硬化速度を決めるのに重要である。外層樹脂の重合反応開始誘導時間が短いと、二層同時硬化線引では外層の初期硬化が先行し、内層の硬化反応が始まる際には、すでに外層の殻ができあがる

ことになる。この状態で内層が硬化すると、硬化収縮（液体状態から固体状態に変化する際に体積収縮する現象）による内層被覆層が引張り歪みを受けた状態で形成されることになる。最悪の場合、ガラスと被覆の界面が剥離し、隙間の空いた被覆層となってしまう。

【0007】従って、内層における前記重合開始誘導時間を外層におけるそれより短時間にすることができれば、上記のように引張り歪みを残留させないで内層を形成することが可能となり、その結果として信頼性に悪影響を及ぼすガラスと被覆界面の剥離現象を抑制できることとなる。

【0008】さらにこの場合、外層の重合反応開始誘導時間は内層のそれよりも遅い方が好ましいが、あまりに遅いと外層の硬化反応そのものも遅くなるので、せいぜい4倍以内におさめることが好ましい。上記課題を解決するため、本発明は、ガラスファイバ外周に軟質の紫外線硬化型樹脂からなる内層被覆と比較的硬質の紫外線硬化型樹脂からなる外層との二層が同時に被覆されてなる光伝送用ガラスファイバにおいて、該内層紫外線硬化型樹脂に紫外線が照射されて重合成長反応が開始されるまでの時間（重合反応開始誘導時間）が、該外層紫外線硬化型樹脂の重合反応開始誘導時間より短いことを特徴とするものである。

【0009】従って、本発明は、従来より簡単な装置構成で二層被覆を同時に生産効率高く形成でき、しかも適正な被覆を有する光伝送用ガラスファイバを提供するものである。

【0010】より詳しくは、本発明は、ガラスファイバの外周に、軟質の紫外線硬化型樹脂からなる内層被覆と比較的硬質の紫外線硬化型樹脂からなる外層の二層が同時に塗布硬化されてなる光伝送用ガラスファイバにおいて、該内層紫外線硬化型樹脂の重合反応開始誘導時間が、該外層紫外線硬化型樹脂のそれより短いことを特徴とする光伝送用ガラスファイバを提供するものである。

【0011】さらに、本発明は、ガラスファイバの外周に、軟質の紫外線硬化型樹脂からなる内層被覆と比較的硬質の紫外線硬化型樹脂からなる外層の二層が同時に塗布硬化されてなる光伝送用ガラスファイバにおいて、該内層紫外線硬化型樹脂の重合反応開始誘導時間が、該外層紫外線硬化型樹脂のそれの2/3以下であること、または1/4以上でかつ2/3以下であることを特徴とする光伝送用ガラスファイバに係るものである。さらには、内層紫外線硬化型樹脂の光重合開始剤がアシルフォスフィンオキシド系化合物であることを特徴とする光伝送用ガラスファイバに係るものである。

【0012】また、本発明は、前記内層紫外線硬化型樹脂および外層紫外線硬化型樹脂の重合反応開始誘導時間を光重合開始剤により変化させることを特徴とする光伝送用ガラスファイバに係るものである。

【0013】以下本発明の好ましい実施の形態について

詳しく説明する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明において、重合反応開始誘導時間とは、「UVインキの硬化挙動に関するレオロジー的研究（第I報）」色材協会VOL.59、No.9、530～535に記載され、定義されている、最低露光量（Em）を与える時間を意味するものとする。すなわち、上記文献に準じて、本発明にかかる紫外線硬化型樹脂を測定試料とし、レオロジー測定には上記文献に記載されている測定装置に準じた装置を用い、適当なUV照射条件での該試料の粘性率の変化を測定することに基づくものである。より詳しくは、図4に示されているように、試料台41と石英振動板42との間隔に数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ の厚さで該試料43をはさみ、石英板を正弦振動させたときの振動変位の振幅および振動力との位相差から動的粘性率 $\eta'$ を測定するものであり、剪断面と直角方向からUVを照射すると、UV硬化に伴う動的粘性率の変化を連続かつ迅速に測定できるものである。

【0015】通常100Hz程度の周波数で行われるので、0.5秒以内の高速硬化反応にも追従できる。本発明においては試料の膜厚を5～40 $\mu\text{m}$ の範囲で変化させてUV硬化挙動におよぼす膜厚の影響について調べた。なお、本発明においてはUV光源としては高圧水銀灯（約35 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）を用い、測定はすべて35℃で行った。

【0016】図5には、本発明において典型的な試料のUV硬化過程における相対粘性率 $\eta'/\eta_0$ の照射エネルギー依存性を示すものである。ここで、 $\eta_0$ はUV照射前の動的粘性率であり、本発明の場合には約20Pa.sである。試料の $\eta_0$ は成分の種類や濃度により異なり、20～30Pa.sの範囲にあるが、硬化による粘度増加と比較するとほとんど一定とみなせるので、ここではすべて相対粘性率と照射エネルギーで表すことができる。

【0017】図5より分るように相対粘性率は照射エネルギーがある一定の値を越えたとき増大し始め、ある程度重合が進行すると照射エネルギーに対し直線的に増大するようになる。この場合の立ち上がり後の直線の傾きは膜厚によらず一定になることから膜厚の変化は曲線を横軸に沿って水平移動することと同じ効果を持つこととなる。

【0018】そこでこれらの曲線を2本の直線（1つは立ち上がりまでの照射エネルギーに依存しない部分と、さらに立ち上がり後の部分）で近似しその交点の照射エネルギーを最低露光量Emと呼び、これを硬化速度の目安とした。なお、本実験におけるUV照射強度は24 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ であり、試料は0.5秒以内に硬化する。

【0019】従って、上記説明した方法により、紫外線硬化樹脂の種類、光重合開始剤、その他の成分、またはそれらの濃度等を変化させ、実際に使用される膜厚に設定し、さらに適当なUV波長を有するエネルギー照射条件の下で、実際の条件の最適化が可能となる。

【0020】本発明は、ガラスファイバの外周に二層の紫外線硬化型樹脂被覆層を同時に塗布硬化することにより形成されてなる光伝送用ガラスファイバに関するものである。従って上記説明したように、各層を形成する紫外線硬化型樹脂中の光重合開始剤、光重合性モノマーや光重合性プレポリマー等を上記E<sub>m</sub>値を目安として選択し、高速硬化に好ましい材料を選択することが可能となる。すなわち、内層樹脂における重合反応開始誘導時間を外層のそれの2/3以下になるように配合することにより、特殊な紫外線照射装置や多くの照射装置の配置を必要とせず、二層同時塗布硬化線引にても内外層共に適正な塗膜を得ることを可能にするものである。この構成によると、内外層同時照射によりまず内部層が硬化し、その後外部層が硬化を開始することとなる。

【0021】上記の条件を設定することにより、一般にガラスファイバに施す被覆の厚さ（それぞれ10μmから100μm程度であるが）に基づき照射光の吸収による減衰による影響を抑制することが可能となる。本発明にもちいる紫外線硬化型樹脂として、光重合性プレポリマー、光重合性モノマーおよび光重合開始剤からなり、光重合性プレポリマーとしてウレタンアクリレート系樹脂、エポキシアクリレート樹脂、ポリオールアクリレート樹脂、ブタジエンアクリレート樹脂、ポリエスエルアクリレート系樹脂、シリコンアクリレート系樹脂などが挙げられる。また光重合用モノマーとしては、ビニルピロリドン、ヒドロキシエチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。更に光重合開始剤には、ベンゾフェノン系化合物、アシルフォスフィンオキシド系化合物、アセトフェノン系化合物等が挙げられる。

【0022】以下実施例に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0023】

【実施例】図3に示した二層同時塗布硬化線引法により二層被覆光伝送用ガラスファイバを製造した。得られた二層被覆光伝送用ガラスファイバは、外径125μmのガラスファイバ外周に内層外径200μm、外層外径250μmの二層の紫外線硬化型樹脂を線速を表1に示す3条件で塗布硬化させた。内外層の紫外線硬化型樹脂の硬化度を溶剤抽出法によりゲル分率で評価するとともに、直径1mmの針金で該二層被覆光伝送用ガラスファイバをしごき、ガラスと被覆界面に剥離が発生していないかを観察した。

【0024】被覆材料としては、下に示すように重合開始誘導時間の異なる2種類の紫外線硬化型樹脂を準備し、同じ樹脂を内外層に用いた場合、それぞれを交互に内外層に基夫他場合の計4種類の二層被覆光伝送用ガラスファイバを製造した。

【0025】樹脂Aは、光重合性プレポリマーにウレタン

アクリレート、光重合性モノマーにビニルピロリドン、そして光重合開始剤にアシルフォスフィンオキシド系光重合開始剤（Lucirin<sup>TM</sup>, CIBA-GEIGY社製）、樹脂Bは、光重合性プレポリマーにウレタンアクリレート、光重合性モノマーにビニルピロリドン、そして光重合開始剤にアセトフェノン系光重合開始剤（I-184<sup>TM</sup>, CIBA-GEIGY社製）である。同一紫外線照射量におけるA、B樹脂それぞれの重合開始誘導時間の比率は1：3である。

【0026】ここでゲル分率とは、樹脂がどの程度硬化しているかを示す指標であり、被覆の初期重量をW<sub>0</sub>とし、この被覆から未ゲル成分を溶剤抽出させた後の被覆重量をWとすると、ゲル分率＝(W/W<sub>0</sub>)×100(%)の式で示される。従ってゲル分率は高い方が好ましい。被覆として一般には90%以上のゲル分率が望ましい。

#### 【0027】

【表1】

内層樹脂	外層樹脂	製造線速 200m/分	400m/分	800m/分
A	A	剥離無し ゲル分率 94%	剥離無し ゲル分率 92%	剥離発生 ゲル分率 91%
A	B	剥離無し ゲル分率 92%	剥離無し ゲル分率 91%	剥離無し ゲル分率 90%
B	A	剥離無し ゲル分率 90%	剥離発生 ゲル分率 87%	剥離発生 ゲル分率 85%
B	B	剥離無し ゲル分率 87%	剥離発生 ゲル分率 85%	剥離発生 ゲル分率 80%

【0028】表1の結果から明らかなように、本発明の限定する内層に樹脂A、外層に樹脂Bにおいて、高速製造においてもガラス界面剥離がなく、しかも90%以上のゲル分率の好ましい被覆が形成されていた。

【0029】以上のように、本発明によればガラスファイバの外周に二層の紫外線硬化型樹脂被覆層を同時に形成してなる光伝送用ガラスファイバにおいて、内層に用いる被覆樹脂の重合反応開始誘導時間が、外層に用いる被覆樹脂のそれに比べて短い材料の組合せにすることによって、特殊な紫外線照射装置や多数の照射装置を設ける必要なく二層同時塗布硬化線引にても内外層ともに適正な硬化状態の被覆光伝送用ガラスファイバを得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明に係る光伝送用ガラスファイバの断面図である。

【図2】図2は本発明に係る二層同時塗布硬化線引により光伝送用ガラスファイバを製造する方法の概略説明図である。

【図3】図3は従来のタンデム法による光伝送用ガラスファイバの製造の概略説明図である。

【図4】図4は本発明に係る動的粘性率を測定する装置の該略を示す図である。

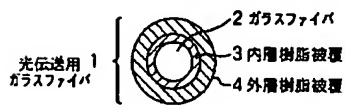
【図5】図5は本発明に係る、相対粘度と照射エネルギーの依存性を示す図である。

【符号の説明】

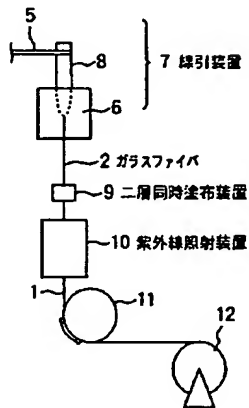
1…光伝送用ガラスファイバ、2…ガラスファイバ、3…内層樹脂被覆、4…外層樹脂被覆、5…母材送り装置、6…線引炉、7…線引装置、8…母材、9…二層被覆同時塗布装置、10…紫外線照射装置、11…引取キャブス

タン、12…巻取装置、13…紫外線照射装置、14…紫外線照射装置、15…塗布装置、16…塗布装置、40…磁石、41…試料台、42…石英ガラス、43…試料、44…スプリング、45…ピックアップコンデンサ、46…ヒーター、47…マイクロメーター、48…温度計、49…駆動コイル

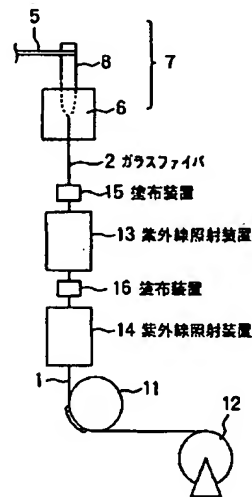
【図1】



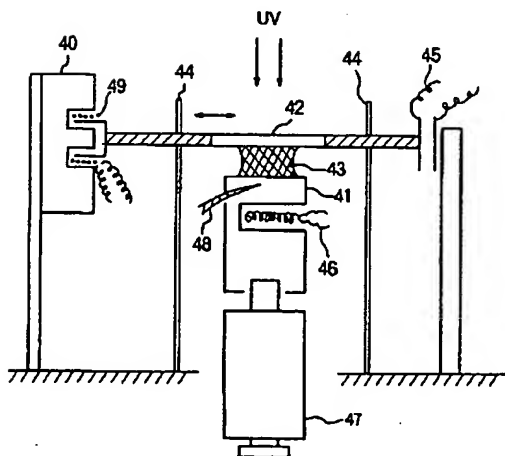
【図2】



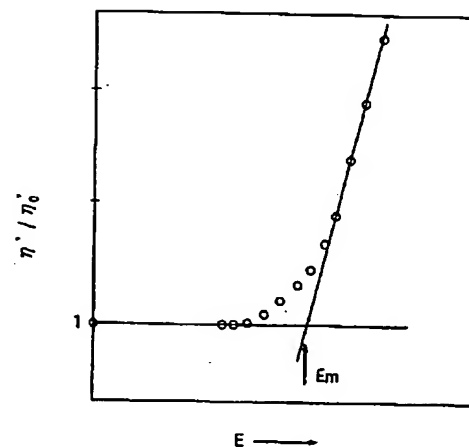
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
G02B 6/44

識別記号 庁内整理番号  
301  
331

FI  
G02B 6/44

技術表示箇所  
301B  
331

(72)発明者 服部 知之

神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電

気工業株式会社横浜製作所内